

03500.010194



PATENT APPLICATION

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Application of:

Ayako UJI, et al.

Application No.: 10/830,013

Filed: April 23, 2004

For: INK FOR USE IN INK JET RECORDING
AND INK JET RECORDING METHOD
UTILIZING THE SAME

)
: Examiner: Unassigned
)
: Group Art Unit: Unassigned
)
:
)
:
)
:
)
: August 9, 2004

Mail Stop Missing Parts
Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENTS

Sir:

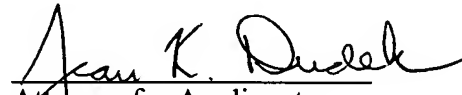
In support of Applicants' claim for priority under 35 U.S.C. § 119, enclosed
are certified copies of the following foreign applications:

2004-114562, filed April 8, 2004; and

2003-119270, filed April 24, 2003.

Applicants' undersigned attorney may be reached in our Washington, D.C. office by telephone at (202) 530-1010. All correspondence should continue to be directed to our address given below.

Respectfully submitted,


Attorney for Applicants
Jean K. Dudek
Registration No. 30,938

FITZPATRICK, CELLA, HARPER & SCINTO
30 Rockefeller Plaza
New York, New York 10112-3801
Facsimile: (212) 218-2200
JKD:ayr
174017 v 1

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

23500 101941
Appn No. 101830, 2.3
Filed Apr 23, 2004
INVENTOR: KANON INC.

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office.

出願年月日 2004年 4月 8日
Date of Application:
出願番号 特願2004-114562
Application Number:
ST. 10/C]: [JP2004-114562]

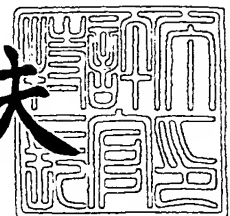
願 人 キヤノン株式会社
Applicant(s):

CERTIFIED COPY OF
PRIORITY DOCUMENT

2004年 5月14日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特2004-3040487

【書類名】 特許願
【整理番号】 0001942-01
【提出日】 平成16年 4月 8日
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 C09D 11/00
B41J 02/01
B41J 02/04
B41M 05/00

【発明者】
【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
【氏名】 宇治 彩子

【発明者】
【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
【氏名】 小板橋 規文

【発明者】
【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
【氏名】 山下 佳久

【発明者】
【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
【氏名】 加藤 龍太

【発明者】
【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
【氏名】 宮崎 健

【発明者】
【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
【氏名】 藤元 康德

【特許出願人】
【識別番号】 000001007
【氏名又は名称】 キヤノン株式会社

【代理人】
【識別番号】 100077698
【弁理士】
【氏名又は名称】 吉田 勝広

【選任した代理人】
【識別番号】 100098707
【弁理士】
【氏名又は名称】 近藤 利英子
【電話番号】 03-3863-2071
【連絡先】 担当

【先の出願に基づく優先権主張】
【出願番号】 特願2003-119270
【出願日】 平成15年 4月24日

【手数料の表示】
【予納台帳番号】 010135
【納付金額】 16,000円

【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 図面 1
【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9703883

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

インクジェット記録に用いられるインクであって、色材として染料及び顔料を含み、該顔料が、少なくとも 1 つのアニオン性基が直接若しくは他の原子団を介して顔料粒子表面に結合した自己分散型の顔料であり、上記染料がアニオン性染料であり、且つ溶剤として 2-ピロリドンを含み、インク中における 2-ピロリドンの質量基準の含有率を $X\%$ 、染料と顔料の合計に対する顔料の比率を $Y\%$ としたときに、下記式 1～式 3 を同時に満たす組成を有することを特徴とするインク。

$$\text{式 1} \quad 12 \leq X < 30$$

$$\text{式 2} \quad 50 \leq Y \leq 75$$

$$\text{式 3} \quad Y \geq -2X + 84$$

【請求項 2】

インクジェット記録に用いられるインクであって、色材として染料及び顔料を含み、該顔料が、少なくとも 1 つのアニオン性基が直接若しくは他の原子団を介して顔料粒子表面に結合した自己分散型の顔料であり、上記染料がアニオン性染料であり、且つ溶剤として 2-ピロリドンを含み、インク中における 2-ピロリドンの質量基準の含有率を $X\%$ 、染料と顔料の合計に対する顔料の比率を $Y\%$ としたときに、下記式 1～式 3 を同時に満たす組成を有することを特徴とするインク。

$$\text{式 1} \quad 12 \leq X < 30$$

$$\text{式 2} \quad 50 \leq Y \leq 75$$

$$\text{式 3} \quad Y \geq (-4/3)X + 86$$

【請求項 3】

前記染料は、少なくとも 1 種のジスアゾ染料、又はトリスアゾ染料を含む請求項 1 又は 2 に記載のインク。

【請求項 4】

上記インクは、プリストウ法における K_a 値が $1 \text{ ml} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{msec}^{-1/2}$ 未満である請求項 1 又は 2 に記載のインク。

【請求項 5】

上記インクは、印字時にインクを加熱することのできる加熱手段、及び該加熱手段を制御することによって、インクの温度を特定の温度範囲内に保持することができる制御手段を有するインクジェット記録装置によるインクジェット記録に用いられる請求項 2 に記載のインク。

【請求項 6】

前記特定の温度範囲が、 40°C 以上 60°C 以下である請求項 5 に記載のインク。

【請求項 7】

前記特定の温度範囲が、 40°C 以上 50°C 以下である請求項 5 に記載のインク。

【請求項 8】

請求項 1 乃至 7 の何れか 1 項に記載のインクを用いたことを特徴とするインクジェット記録方法。

【請求項 9】

請求項 1 乃至 7 の何れか 1 項に記載のインクを収容したことを特徴とするインク容器。

【請求項 10】

インクジェット記録に用いられるインクであって、色材として、少なくとも 1 つのアニオン性基が直接若しくは他の原子団を介して顔料粒子表面に結合した自己分散型の顔料と、アニオン性染料とを含み、且つ溶剤として 2-ピロリドンを含み、インク中における 2-ピロリドンの質量基準の含有率を $X\%$ 、染料と顔料の合計に対する顔料の比率を $Y\%$ としたときに、 $10 < X < 30$ 、 $50 \leq Y \leq 75$ であって、吐出量が 4.5 ピコリットルのインクジェットヘッドによって測定される発一時間が 7 秒以上であることを特徴とするインクジェット用インク。

【請求項 11】

上記インクは、吐出量が10ピコリットル以下のインクジェットヘッドを用いたインク
ジェット記録に使用される請求項10に記載のインクジェット用インク。

【書類名】明細書

【発明の名称】インクジェット用インク及びこれを用いたインクジェット記録方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、インクジェット記録に用いられるインク及びこれを用いたインクジェット記録方法に関する。又、本発明は、記録画像の十分な濃度を確保しつつ、インクジェット吐出部が吐出を終了してから次の吐出を正常に吐出できるまでの最大の経過時間（本明細書では、発一時間という）を向上（即ち、長期化）できるインク、及びこのインクを用いる機器全般に関する。

【背景技術】

【0002】

インクジェットプリント方式は、低騒音、低ランニングコスト、高速プリントが可能、装置の小型化が容易、カラー化が容易である等の種々の利点を有し、プリンタや複写機等において広く利用されている方式である。このようなプリンタ等では、一般に、吐出特性、定着性等のプリント特性やプリント画像の滲みや光学反射濃度、発色性等のプリント品位等の観点から用いるインクが選択される。

【0003】

ところで、インクはその含有する色材により、染料インクと顔料インクの2種類に大別されることは広く知られたところである。このうち、水不溶性の色材を含んでいる顔料インクは、水溶性の色材を含んでいる染料インクに比べて耐水性や耐光性に優れ、又、鮮明な文字品位を可能とする等の利点を有している。

【0004】

インクジェット記録で用いられる顔料インクの例として、分散剤を用いた顔料インクが知られている。例えば、顔料の分散剤として、いわゆるAB、BABタイプのブロックポリマーを用いた樹脂分散型の顔料インクについての開示がある（特許文献1参照）。

【0005】

又、顔料の分散剤として、ABCタイプのトリブロックポリマーを分散剤として用いた樹脂分散型の顔料インクについての開示もある（特許文献2参照）。又、この種の分散剤によって分散されている顔料の定着速度を向上し、画像の光学濃度と耐水性を向上させるために、ポリオール／アルキレンオキシド縮合物及びこれを溶解する2-ピロリドン等の環状アミド誘導体の2種の溶剤を必須成分とするインクが知られている（特許文献7参照）。この特許文献7では、インクの定着乾燥速度とノズルからの溶剤蒸発や目詰まりが相反することを認識し、溶剤として2-ピロリドン等の環状アミド誘導体のみを含む比較例のインクと比した上で、分散剤を用いた顔料インクの定着速度を追求する発明を開示している。尚、この特許文献7には、使用するインクジェットヘッドの内容についての記載は全くない。

【0006】

更には、上記したブロックポリマーのような分散剤を用いずに、自己分散性の顔料を用いた顔料インクも知られている。このようなものとしては、例えば、顔料粒子表面に親水基を直接結合させたカーボンブラックを用いた顔料インクについて開示がある（特許文献3及び特許文献4）。これらの顔料インクは、画像ドット形成時にプリント媒体（記録媒体）に浸透することなく凝集する。この結果、色材（顔料）はプリント媒体表面近傍に偏在することになる。

【0007】

顔料インクによる画像は、ドット単体でみると濃度分布も均一化されているし、外形にも問題はないとされている。しかしながら、インクジェット記録において顔料インクは、ドット径自体が広がりにくい。従って、インクジェット記録においては、より大きなエリアファクターを得るためには顔料インクに更なる改良を施すことが好ましい。更に、従来の顔料インクは、それが付与されるプリント媒体がインク吸収性に欠ける場合、その媒体表面で顔料の凝集を生じるため、色材定着における均一性に欠けた画像になる。上記した

ような凝集反応が比較的大きい顔料インクの場合には、従来の顔料インクの場合のような不均一な凝集に留まらず、プリント媒体上で定着した顔料に「ひび割れ」状の、色材を欠いた部分を生じることもあった。この「ひび割れ」のサイズは比較的大きく、肉眼でも認識可能なものであり、従って、この「ひび割れ」自体がプリント品位を損ねることになるという課題もある。

【0008】

又、この部分にプリント媒体の地が現われることによって全体的な光学濃度の低下をもたらすこともある。このような「ひび割れ」は、特にトランスペアレncyフィルム等、インクを受容するためのコート層（樹脂層）が形成されたプリント媒体において生じることが多い。これは、樹脂層に含有される物質によって樹脂層上で顔料の凝集が左右されるからである。特に、樹脂層がカチオン性の物質を含有する場合には、アニオン性の顔料のインクが急激な凝集を生じる。以上の凝集に関する問題は、基本的に、顔料インクのみをプリントに用いる場合に顕著に生じる問題であるが、例えば、色材として染料及び顔料を用い、この顔料の分散剤を必要とするインク（例えば、特許文献5参照）の場合においても生じる問題であることが確認されている。この「ひび割れ」問題に対しては、自己分散型顔料と染料との組み合わせによって対応した発明が開示されている（特許文献6参照）。

【0009】

更に、特殊な自己分散型顔料と染料と複数種の溶剤（a humectant and a penetrant）との組み合わせインクを開示し、高速定着と光学濃度を満足するインクを開示している（特許文献8参照）。この特許文献8には、商品名 Lexmark Z51 のプリンタ（黒吐出量：27ピコリットル）による唯一の実施例として、特殊な自己分散型顔料と染料との比が1：1で、且つ7.5質量%の2-ピロリドンとの組み合わせが開示されている。この特許文献8では、この自己分散型顔料対染料が0.75：1から2.5：1の範囲内を示唆するが、光学濃度に優れているとする範囲での開示しかない。又、この2-ピロリドンの許容範囲を3～10質量%と開示しているが、根拠についての開示はない。

【0010】

ところで、インクジェット記録方法に使用されるインクは、上述のような画像品位に関するものばかりではなく、吐出を間欠的に行っても安定した吐出を確保することは重要である。多数のノズルを備えたインクジェットプリントヘッドが休止状態になり大気に露出すると、各ノズルの吐出経歴の違いを含む非吐出時間によって、吐出口付近の水分や溶剤が蒸発する等して、次の印字が正常に行えなくなるノズルが発生してくる。これにより、インクがノズルから均一に吐出せず画像上に欠陥が起きたり、吐出方向が曲がる等して印字品位を落とす場合がある。

【0011】

このため、従来のインクジェットヘッドでは、吐出不良が発生する非吐出時間に対して、安全係数をかける意味で、記録を中断してでも、記録とは別の吐出を行わせ（予備吐出という）、ヘッドの信頼性を確保しているのが現状である。この予備吐出は、記録を中断することが多いため、できるだけ中断時間を短くする目的で、記録領域外の両端にインク受け部を設け、走査型ヘッドの位置に応じて近いインク受け部に予備吐出を行うか（例えば、特許文献9参照）、記録媒体である紙自体の端に予備吐出を行うこと（例えば、特許文献10参照）が提案されている。

【0012】

一般には、色材に染料を用いたインクは、染料が水溶性であるために、インクが数秒間大気に露出していても、次の印字に影響を及ぼすことは少ない。これに対して、色材が顔料であるインクの場合は、顔料がインク液媒体に不溶性であるために、染料インクと比較して長期露出によってプリントヘッドの吐出口の目詰まりを起こしやすく、次の印字に影響を及ぼす可能性が高いと認識されている。

【0013】

【特許文献1】特開平5-179183号公報

- 【特許文献2】特開平7-53841号公報
- 【特許文献3】国際公開第96/18695号パンフレット
- 【特許文献4】国際公開第96/18696号パンフレット
- 【特許文献5】特開平2-276873号公報
- 【特許文献6】特開平11-240145号公報
- 【特許文献7】特開平6-228484号公報
- 【特許文献8】米国2003/0024434公開公報
- 【特許文献9】特開平8-118674号公報
- 【特許文献10】特開平7-314708号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0014】

上記した背景技術にあるように、インクジェット吐出部が吐出を終了してから次の吐出を正常に吐出できるまでの最大の経過時間、即ち、発一時間に関しては、認識はされているものの、この時間を長くするという見地からの技術革新は、これまでにされていない。特に、従来の30ピコリットル程度の吐出量が多い（対応する吐出ノズルの開口面積が大きい）技術水準から、600dpi以上、10ピコリットル以下等のように、吐出口面積及び吐出量が減少され、高画質で高速なプリントを達成しなければならない技術水準へと移行してきている近年では、装置面から、発一時間の短時間化がますます加速しているのが現状である。

【0015】

これに対して、本発明は、インクジェット吐出部が吐出を終了してから次の吐出を正常に吐出できるまでの最大の経過時間、即ち、発一時間を向上（長期化）できるインクの提供を新たな課題として認識し、自己分散型の顔料と染料とを含むインクについて鋭意研究した結果なされた発明である。この研究過程で、本発明者達が得た知見は、上述のような一定時間吐出を休止したノズルから再び吐出されたインク滴が正常に吐出されていても、最初のインク滴が形成する画像濃度が低下する場合があること、或いは、全体画像を形成した際に光学濃度の低下による画像品位が低下している場合があること、等の現象を確認したことである。又、上記現象を、インクの組成（特に、顔料と染料の比率およびインク中の2-ピロリドンの含有量）や、インクの温度（特に、常温である場合と高温である場合）、を変えて調べたところ、それらによっても異なることを発見した。

【0016】

従って、本発明の第1の目的は、発一時間経過直後の最初のインク滴による光学画像濃度（以下、ODと略す）の低下を防止し、全体画像のODを満足しつつ、従来の技術では改善できていない発一時間の長期化を達成できるインクを提供することにある。

【0017】

本発明の第2の目的は、インクジェットヘッドが室温環境よりも高温に温度調節されながらインクジェット記録を行う方式のヘッドに対しても、発一時間の長期化を達成できるインクを提供することにある。本発明の他の目的は以下の説明から理解できよう。

【課題を解決するための手段】

【0018】

本発明は、上記目的を解決するもので、インクジェット記録に用いられるインクであって、色材として、少なくとも1つのアニオン性基が直接若しくは他の原子団を介して顔料粒子表面に結合した自己分散型の顔料と、アニオン性染料とを含み、且つ溶剤として2-ピロリドンを含み、インク中における2-ピロリドンの質量基準の含有率をX%、染料と顔料の合計に対する顔料の比率をY%としたときに、 $10 < X < 30$ 、 $50 \leq Y \leq 75$ であって、吐出量が4.5ピコリットルのインクジェットヘッドによって測定される発一時間が7秒以上であることを特徴とするインクジェット用インクである。特に、本発明が一層の効果を発揮する構成は、上記インクを、吐出量が10ピコリットル以下のインクジェットヘッドに使用することにある。

【0019】

より好ましくは、本発明は、インクジェット記録に用いられるインクであって、色材として染料及び顔料を含み、該顔料が、少なくとも1つのアニオン性基が直接若しくは他の原子団を介して顔料粒子表面に結合した自己分散型の顔料であり、上記染料がアニオン性染料であり、且つ溶剤として2-ピロリドンを含み、インク中における2-ピロリドンの質量基準の含有率をX%、染料と顔料の合計に対する顔料の比率をY%としたときに、インク温度が常温時又は／及び温度調整時の高温においてそれぞれ下記式1～式3を同時に満たす組成を有することを特徴とするインクを提供する。

【0020】

常温時

$$\text{式1} \quad 12 \leq X < 30$$

$$\text{式2} \quad 50 \leq Y \leq 75$$

$$\text{式3} \quad Y \geq -2X + 84$$

高温時

$$\text{式1} \quad 12 \leq X < 30$$

$$\text{式2} \quad 50 \leq Y \leq 75$$

$$\text{式3} \quad Y \geq (-4/3)X + 86$$

【発明の効果】

【0021】

上記各発明によれば、発一時間経過後の最初のインク滴によるODの低下を防止し、全体画像のODを満足しつつ、従来では改善できていない発一時間を少なくとも従来の1.5倍以上に向上でき、インクの信頼性を高くすることが達成できる。この結果、プリント画像における画像欠陥や吐出不良のない高品位のプリントを行うことができ、高印字品位の画像が優れたスループットで得られる。特に、吐出量が10ピコリットル以下のインクジェットヘッドでは、吐出量nピコリットルに対して発一時間がn秒といった割合になる傾向があるため、本発明に係るインクを用いることは、高画質記録を高速で且つ小液滴で形成する場合に極めて有効となる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0022】

次に、好ましい実施の形態を挙げて本発明を更に詳細に説明する。本発明者達は、インクの組成、即ち、色材中の自己分散型の顔料（以下、顔料という）と染料の比率及びインク中の2-ピロリドンの質量%、を種々に変えて、且つ、該インクを印字する種々の印字環境を想定して、インクの温度が常温である場合、及びインクの温度調節を想定したインクの温度が高温である場合におけるインクの「発一性」を検討した。ここで言うインク温度の「常温」とは、15℃から35℃を意味し、温度調節を想定した「高温」とはこの室温よりも高い温度を基準にするもので、通常のインク加熱手段を有する装置では、インクの温度は40℃以上60℃以下であるが、検討した例では、温度調節の基準を40℃以上50℃以下とする場合を意味する。又、上述の「発一性」の定義は、「インクジェット記録ヘッドのあるノズルからのインクの吐出を所定時間停止（以下、休止時間とも呼ぶ）した後も再びインクが当該ノズルから正常に吐出することが可能な時間」であり、より長い時間インクの吐出が停止された後も正常にインクが再吐出される場合に、発一性が良好（発一性が向上した）とすることができる。

【0023】

又、「発一性」についての具体的な評価は、以下のような方法で行った。まず、全ノズルから所定量のインクを吐出させた後、一定時間インク吐出を休止する。その後再び全ノズルから吐出したときの一発目の吐出状態を評価し、以下の場合1)、2)、3)を不適とし、これ以外を正常な吐出であるとし、上記休止時間のうちの正常な吐出を行うことができる最長の時間を、当該インクの発一時間とした。

- 1) 吐出しない
- 2) 吐出はするが、休止時間が無い場合の吐出状態と比較し、ドットの濃度が画像としての許容範囲に入らないほど薄い（濃度が約50%以下）
- 3) 吐出はするが、休止時間が無い場合の吐出状態と比較し、ドットの着弾位置が画像としての許容範囲に入らないほど乱れている（1画素を超えた位置ズレ）。

【0024】

図1は、色材中の顔料と染料の比率、及び2-ピロリドンの量を変化させた各組成のインクについての発一性の評価結果を概略的に示したものである。同図において、縦軸はノズルからのインクの再吐出が正常に行われる一時休止時間の最長の長さを示している。詳細については後述するが、発一時間は評価上の理由でエラーバーによって範囲を持って示される。点線は、データの傾向を示すものである。

【0025】

又、図1の（a）はインク温度が常温の場合の結果、図1の（b）はインク温度が高温の場合の結果である。図1から、インク中における顔料と染料の比率、2-ピロリドン量、及びインク温度が発一性に対して重要なファクターとなっていることがわかった。そして、発一性が良好範囲である顔料と染料の比率は、インク中の2-ピロリドンの量にもよるが、5:5~7.5:2.5で、特に良好な範囲は、6.5:3.5~7:3の間であるが、インク温度を高くすることより顔料の比率が大きい方へとシフトすることがわかった。

【0026】

図2に、2-ピロリドンの量と発一性との概略的な関係を示した。図2の（a）はインク温度が常温の場合であり、図2の（b）はインク温度が高温の場合である。図2の（b）については、温度制御の振れを考慮して、測定結果をエラーバーにより合わせて示した。何れ的环境下でも、2-ピロリドン量が12質量%以上になると、急激に発一性が良くなっている。しかし、図1からもわかるが、インク中の2-ピロリドンの含有量が増えると、温度環境によって、その特性が異なってくる。即ち、常温では、2-ピロリドンがインク中に約15質量%以上含有されると、十分良好な発一時間を有するものの、発一時間が短くなる傾向がみられる。一方高温では、インク中の2-ピロリドンの含有量が27質量%まではおおむね2-ピロリドンの含有量に比例して発一時間が長くなる傾向がみられる。

【0027】

上記からも明らかとなったように、2-ピロリドンをインク中に12質量%以上含有させることによって、発一性を飛躍的に向上させることができるようになる。しかし、2-ピロリドンの含有量が多くなると、後述にあるようなヘッドを構成するノズル部材等の剥がれが懸念されるため、機器に対する信頼性を考慮すると、上限としては30質量%未満とすることが好ましい。又、図1より、色材が顔料のみの場合には2-ピロリドンを12質量%以上含有していても、十分な発一性が得られない場合があることもわかった。即ち、インク中の色材である顔料と染料の比率と、インク中に含有させる溶剤である2-ピロリドンの量の双方が、インクの発一性に対しての重要なファクターであるといえる。

【0028】

更に、インクの溶剤組成に応じてインクを所定の温度範囲に温度調整することで、発一性に対する効果が得られることが明らかになった。又、インクの温度調整を行うことによる他の効果として、あらゆる環境において同じ吐出特性を得ることが可能となるため、その結果として、常に同じ画像品位が得られるという利点もある。

【0029】

但し、インクの温度調整に関しては、必ずしも温度を上げることのみが発一性を向上さ

せる要件ではない。前述したように、2-ピロリドンの含有量とインク温度によって発一性の良好範囲は異なっている。そのため、インク中の2-ピロリドンの含有量及び使用する色材の顔料と染料の比率に応じてインクの温度調整を行うことで、より発一性を向上させることができる。以下、これについて詳細に説明する。

【0030】

図3は、インク中における2-ピロリドンの量（質量%）と、インク中の色材である顔料の比率（質量%）とを2軸として、発一性との関係を詳細に示したグラフである。図3の（a）はインク温度が常温の場合であり、図3の（b）はインク温度が高温の場合の結果である。これらの図中に示した点線で囲まれた領域が、発一性が良好な範囲、具体的には、発一時間が7秒以上である範囲である。係る結果から、発一性が良好な範囲に含まれるインク組成としては、インク中における2-ピロリドンの含有率（質量%）をX、染料と顔料の合計に対する顔料の比率をY（質量%）としたときに、図3の（a）及び図3の（b）それぞれにおいて、下記式1～式3を同時に満たすことが要件となる。

【0031】

図3（a）のインク温度が常温である場合

$$\text{式1} \quad 12 \leq X < 30$$

$$\text{式2} \quad 50 \leq Y \leq 75$$

$$\text{式3} \quad Y \geq -2X + 84$$

【0032】

図3（b）のインク温度が高温である場合

$$\text{式1} \quad 12 \leq X < 30$$

$$\text{式2} \quad 50 \leq Y \leq 75$$

$$\text{式3} \quad Y \geq (-4/3)X + 86$$

【0033】

次に、本発明の目的を達成することのできる一実施態様のインクについて詳細に説明する。当該インクは、1つのアニオン性基が直接若しくは他の原子団を介して表面に結合している自己分散型の顔料とアニオン性染料とを含み、又、溶剤として、2-ピロリドンを12質量%以上含み、より好ましくはブリストウ法におけるKa値が $1 \text{ ml} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{msec}^{-1/2}$ 未満であるインクである。

【0034】

以下、このインクの組成等について順次説明する。先ず、本発明でいう自己分散型の顔料とは、水溶性高分子化合物等の分散剤を用いることなしに、水、水溶性有機溶剤或いはこれらを混合した液体に対して安定して分散状態を維持し、インクジェット記録技術を用いたオリフィスからの正常なインク吐出に支障を来すような、顔料同士の凝集体を該液体中で生じることのないような顔料を指す。本発明においては、このような顔料である、少なくとも1つのアニオン性基が直接若しくは他の原子団を介して顔料表面に結合しているものを用いる。具体的な例としては、少なくとも1つのアニオン性基が直接或いは他の原子団を介して表面に結合しているカーボンブラックが挙げられる。

【0035】

又、このようなカーボンブラックに結合しているアニオン性基の例としては、例えば、 $-\text{COOM}$ 、 $-\text{SO}_3\text{M}$ 、 $-\text{PO}_3\text{HM}$ 、 $-\text{PO}_3\text{M}_2$ 、 $-\text{SO}_2\text{NH}_2$ 、 $-\text{SO}_2\text{NHCOR}$ 等（但し、式中のMは、水素原子、アルカリ金属、アンモニウム、又は有機アンモニウムを表わし、Rは、炭素数1～12の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基、置換基若しくは未置換のフェニル基又は置換基若しくは未置換のナフチル基を表わす）が挙げられる。ここでRが置換基を有するフェニル基、又は置換基を有するナフチル基である場合の、フェニル基又はナフチル基の置換基としては、例えば、炭素数1～6の直鎖若しくは分岐鎖状のアルキル基等が挙げられる。

【0036】

上記「M」で示したアルカリ金属としては、例えば、リチウム、ナトリウム、カリウム等が挙げられ、又、「M」で示した有機アンモニウムとしては、モノ乃至トリメチルアン

モニウム、モノ乃至トリエチルアンモニウム、モノ乃至トリメタノールアンモニウム等が挙げられる。これらのアニオン性基の中で、特に、 $-\text{COOM}$ や $-\text{SO}_3\text{M}$ はカーボンブラックの分散状態を安定化させる効果が大きいため、本発明において好適に使用できる。

【0037】

本発明においては、上記した種々のアニオン性基が、他の原子団を介してカーボンブラック等の顔料粒子表面に結合したものをを用いる。他の原子団としては、例えば、炭素数1～12の置換若しくは未置換のアルキレン基、置換若しくは未置換のフェニレン基又は置換若しくは未置換のナフチレン基が挙げられる。ここでフェニレン基やナフチレン基に結合していてもよい置換基の例としては、炭素数1～6の直鎖状若しくは分岐鎖状のアルキル基等が挙げられる。

【0038】

他の原子団を介してカーボンブラック等の顔料粒子表面に結合させるアニオン性基の具体例としては、例えば、 $-\text{C}_2\text{H}_4\text{COOM}$ 、 $-\text{PhSO}_3\text{M}$ 、 $-\text{PhCOOM}$ 等（但し、 Ph はフェニル基を表わし、 M は前記と同意義である）が挙げられるが、勿論、これらに限定されることはない。

【0039】

上記したような、アニオン性基を直接若しくは他の原子団を介して表面に結合させたカーボンブラックは、例えば、以下の方法によって製造することができる。即ち、カーボンブラック表面に $-\text{COONa}$ を導入する方法としては、例えば、市販のカーボンブラックを次亜塩素酸ソーダで酸化処理する方法等が挙げられる。又、例えば、カーボンブラック表面に $-\text{Ar}-\text{COONa}$ 基（但し、 Ar はアリール基を表す）を結合させる方法としては、 $\text{NH}_2-\text{Ar}-\text{COONa}$ 基に亜硝酸を作用させたジアゾニウム塩とし、カーボンブラック表面に結合させる方法が挙げられる。勿論、本発明はこれらに限定されるわけではない。

【0040】

ところで、本実施形態に係るインクに含有させる上記したような自己分散型の顔料は、その80質量%以上が粒径 $0.05 \sim 0.3 \mu\text{m}$ 、特に、粒径 $0.1 \sim 0.25 \mu\text{m}$ のものであることが好ましい。即ち、インク中の顔料の粒径が $0.05 \mu\text{m}$ より小さい場合には、画像を形成した場合にODが出にくく、一方、 $0.3 \mu\text{m}$ よりも大きい場合には発一性が悪くなってしまうため、好ましくない。

【0041】

本実施形態に係るインクの調製方法は、後述する実施例に詳述する通りであるが、本実施形態で使用するアニオン性染料としては、公知の酸性染料、直接性染料又は反応性染料を適宜に使用することができる。本発明において特に好ましくは、染料の骨格構造として、ジスアゾ又はトリスアゾ構造を有する染料を用いるとよい。更には、骨格構造の異なる2種以上の染料を用いることも好ましい。例えば、ブラックインクを調製する場合においては、使用する染料として、黒色の染料以外でも、色調が大きく異ならない範囲で、シアン、マゼンタ、イエロー等の染料を用いてもよい。前記した自己分散型のカーボンブラックは、ブラックの顔料として用いられ、ブラックインクの色材として上記したような染料と併用される。

【0042】

本実施形態のインクは、染料及び顔料の種類（色）に限定されないことは勿論であるが、好ましい一形態としては、ブラックインクにおいて、前記した自己分散型のカーボンブラックを色材とするインクを用いることである。これによれば、文字等のキャラクタのプリントにおいてODの向上を望むことができる。

【0043】

本発明においては、顔料と染料を合わせた色材の量を、インク全量に対し、3～8質量%、より好ましくは、4～7質量%とする。又、顔料と染料の比率については、形成した画像について十分なODを確保し、且つ先に述べた発一性を向上させる観点から、顔料の割合を50%以上75%以内とする。即ち、形成した画像について十分なODを確保する

見地のみからすれば、顔料と染料の比率は、顔料の割合を50%以上100%未満とすればよい。これにより浸透性の高いインク組成で比較的ODが出にくい場合でも、普通紙のODを1.2以上にすることができる。又、隙間吸収型のコート層を有する光沢紙等の媒体においては、顔料の割合が増えると、ODが下がる傾向にあるが、顔料の割合が90%未満であれば、十分なODを確保することができる。更に、75%未満であれば、染料単独の場合とあまり変わらないODを確保することが可能である。又、膨潤型のコート層を有する媒体においては、顔料の割合が50%以上90%未満であれば、ODが高くムラの少ない高品位な画像が得られ、好ましいものである。

【0044】

更に、上記したような色材を有する本実施形態のインクにおいて、特に2-ピロリドンを含むインクにおいて、発色性が向上することを見いだした。又、本発明者達の検討によれば、先に述べたように、インク中における2-ピロリドンの好ましい含有量は、インクの10質量%を超え30質量%未満であり、より好ましくは12質量%以上30質量%未満であり、更に好ましくは12質量%以上27質量%以下である。

【0045】

以上説明してきた各種成分を、上記した組成で含んでいる本実施態様のインクは、更に、プリント媒体に対する浸透性に着目して検討した結果、例えば、ブリストウ法によって測定されたKa値を $1\text{ ml} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{msec}^{-1/2}$ 未満に調整した場合に、極めて均一な濃度の画像ドットを得ることができるものとなることがわかった。尚、インクのプリント媒体に対する浸透性については、特開平11-240145号公報において詳細な説明がされている。

【0046】

本発明に係るインクは、その色材を選択することで、所望の色調のインクとすることができる。そして、マルチカラーの画像を形成する場合には、例えば、シアンインク、マゼンタインク及びイエローインク、或いはシアンインク、マゼンタインク、イエローインク及びブラックインクのセットが用いられるが、これらのインクセットを構成するインクのうちの少なくとも1つを本発明に係るインクとすることが好ましい。特に、ブラックインクを含むインクセットにおいては、前記したように文字等キャラクタのOD向上を図ることができることから、少なくともブラックインクを、本発明に係るインクとすることが好ましい。又、マルチカラーの画像を形成する場合に、当該ブラックインクと共に用いることができる他のカラーインク（例えば、イエロー、シアン、マゼンタ及びそれらの淡インク等）としては、マルチカラー画像のインクジェット記録に一般的に用いられている、浸透速度が比較的速い染料インクを用いることができる。その組成の一例を以下に示す。尚、インクの全量を100部とした。

【0047】

イエローインク

・ C. I. ダイレクトイエロー 86	3 部
・ グリセリン	5 部
・ ジエチレングリコール	5 部
・ アセチレノール EH (川研ファインケミカル製)	1 部
・ 水	残部

【0048】

マゼンタインク

・ C. I. アシッドレッド 289	3 部
・ グリセリン	5 部
・ ジエチレングリコール	5 部
・ アセチレノール EH (川研ファインケミカル製)	1 部
・ 水	残部

【0049】

シアンインク

・ C. I. ダイレクトブルー 1 9 9	3 部
・ グリセリン	5 部
・ ジエチレングリコール	5 部
・ アセチレノール E H (川研ファインケミカル製)	1 部
・ 水	残部

【 0 0 5 0 】

本発明の好ましい実施形態におけるインクジェット記録方法は、上記の本発明に係るインクを用いる以外は、従来公知のインクジェット記録方法がそのまま使用できる。即ち、プリントヘッドからプリント媒体にインクを吐出して記録を行う形態に、本発明に係るインクが好適に用いられる。記録ヘッドにおける吐出方式は、ピエゾ方式等の公知の方式を採用できるが、好ましい実施形態としては、インクに熱エネルギーを作用させ、これによってインク中に気泡を生じさせ、この気泡の圧力によりインクを吐出する方式である。又、上記の記録ヘッドにおいてインクの温度を制御するための加熱手段は、インクの吐出のための加熱手段とは別の場所に備えていることが好ましいが、これに限らなくてもよい。

【 0 0 5 1 】

又、上記の本発明に係るインクを収納したインクカートリッジや、当該インクを収容したインク収納部とそのインクを吐出させる手段とが一体化され、インクジェットプリンタに着脱可能に機構された記録ヘッド等のインク収容容器も、本発明の一実施形態に含まれる。更には、上記の本発明に係るブラックインクと、他のカラーインクとが各々独立した収納部に収容されたインクセット等もまた、本発明の一実施形態に含まれる。

【 0 0 5 2 】

本発明の好ましい実施形態におけるインクジェット記録方法に使用するプリント媒体としては、特に限定されず、例えば、紙、不織布、OHP用紙、革等を用いることができる。具体的な記録媒体の実施形態として、例えば、コート層を備えたプリント媒体がある。該コート層は、水溶性樹脂又は水分散性樹脂を含むものが挙げられる。該水溶性樹脂としては、例えば、ポリビニルアルコール、アニオン変性ポリビニルアルコール、カチオン変性ポリビニルアルコール、アセタール変性ポリビニルアルコール、水系ポリウレタン、ポリビニルピロリドン、ビニルピロリドン・酢酸ビニル共重合体、ビニルピロリドン・ジメチルアミノエチルメタクリル酸共重合体、4級化したビニルピロリドン・ジメチルアミノエチルメタクリル酸共重合体、ビニルピロリドン・メタクリルアミドプロピル塩化トリメチルアンモニウム共重合体、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、カチオン化ヒドロキシエチルセルロースポリエステル、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸エステル、メラミン樹脂、ポリエステルとポリウレタンを含むグラフト共重合体、アルブミン、ゼラチン、カゼイン、デンプン、カチオン化デンプン、アラビアゴム及びアルギン酸ソーダから選ばれる少なくとも1つの樹脂が挙げられる。

【 0 0 5 3 】

又、上記水分散性樹脂としては、例えば、ポリ酢酸ビニル、エチレン・酢酸ビニル共重合体、ポリスチレン、スチレン・アクリル酸エステル共重合体、スチレン・メタクリル酸エステル共重合体、アクリル酸エステル共重合体、メタクリル酸エステル共重合体、酢酸ビニル・アクリル酸共重合体、酢酸ビニル・アクリル酸エステル共重合体、酢酸ビニル・メタクリル酸共重合体、酢酸ビニル・メタクリル酸エステル共重合体、ポリアクリルアミド、ポリメタクリルアミド、アクリルアミド系共重合体、メタクリルアミド系共重合体、スチレン・イソプレン共重合体、ポリビニルエーテル及びシリコン・アクリル系共重合体から選ばれる少なくとも1つが挙げられる。

【 0 0 5 4 】

図4は、本発明に係るインクを適用可能なインクジェット記録装置の構成を示す斜視図である。以下に、これについて説明する。該実施形態における記録動作機構としては、記録媒体（プリント媒体）を装置本体内部へと自動的に給紙する自動給紙部100と、自動給紙部から1枚ずつ送出される記録媒体を所望の印字位置へと導くとともに、印字位置から

排紙部 110 へと記録媒体を導く搬送部 120 と、搬送部に搬送された記録媒体に所望の印字を行う記録部と、該記録部等に対する回復操作を行う回復部 200 とから構成されている。吐出記録部は、キャリッジ軸 300 によって移動可能に支持されたキャリッジ 310 と、このキャリッジ 310 に着脱可能に搭載される記録ヘッドカートリッジとからなる。上記回復部は、インクジェット吐出部からインクを吐出後、吐出部を構成する各ノズルから均一にインクが吐出されず、吐出が正常に行われなくなることを予測して前述の発一時間になる前に、記録とは別のインク吐出を行わせて、正常な吐出が行われるようにするためのものである。

【0055】

図 5 は、図 4 に示すインクジェット記録装置のキャリッジ 310 に搭載可能な記録ヘッドカートリッジ H の一構成例を示す。本例に係る記録ヘッドカートリッジ H は、インクをノズルから吐出させる記録ヘッド 400 と、インクを貯蔵し、記録ヘッド 400 にインクを供給するインクタンク 410 とを有している。ここに示す記録ヘッドカートリッジ H では、インクタンクとして、例えば、ブラック (Bk)、シアン (C)、マゼンタ (M)、イエロー (Y)、淡シアン (PC) 及び淡マゼンタ (PM) 6 色の各色独立のインクタンクが用意されており、それぞれが記録ヘッド 400 に対して脱着自在となっている。

【0056】

そして、記録ヘッド 400 は、図 6 の分解斜視図に示すように、記録素子基板 420、第 1 のプレート 430、電気配線基板 440、第 2 のプレート 450、タンクホルダー 460、流路形成部材 470 から構成されている。各色のインクを吐出する記録素子基板 420 は、酸化アルミニウム (Al_2O_3) を材料とする第 1 のプレート 430 上に接着固定されており、ここには前記記録素子基板 420 にインクを供給するためのインク供給口 431 が形成されている。更に、第 1 のプレートには、開口部を有する第 2 のプレート 450 が接着固定されており、この第 2 のプレート 450 は、インクを吐出するための電気信号を印加する電気配線基板 440 と記録素子基板 420 が電氣的に接続されるように電気配線基板 440 を保持している。

【0057】

一方、前記インクタンク 410 を脱着可能に保持するホルダー 460 には、流路形成部材 470 が超音波溶着され、インクタンク 410 から第 1 のプレート 430 にわたるインク流路 461 を形成している。

【0058】

図 7 は、図 6 に示す記録素子基板 420 の吐出口付近の構造を示す部分破断斜視図である。図 7 において、Si 基板 19 上には、電気熱変換素子 14 に対応したインク流路 13 を形成するためのインク流路壁 20 と吐出口 16 がフォトリソグラフィ技術により形成され、吐出口列 10 が形成されている。又、各吐出口 16 に対面するように各電気熱変換素子 14 が設けられており、インク供給口 15 から供給されたインクを電気熱変換素子 14 により気泡を発生させてインクを吐出口 16 から吐出させ、記録用紙等の被記録媒体に記録がなされる。具体的な駆動方法としては、電圧 24 V、パルス幅約 $1 \mu s$ のシングルパルスを与えることにより、液滴の吐出が可能である。尚、インクを吐出させる際、電気熱変換素子 14 上に形成された気泡が吐出口 16 を介して大気に連通されるような構成であってもよい。又、吐出口 16 から 1 回に吐出されるインクの吐出量としては 9 ピコリットル以下が好ましい。更に、Si 基板上 19 には、不図示のヘッドの温度を検出する温度センサが設けられている。

【0059】

図 8 は、図 7 の A-A' 線における記録素子基板 12 の一部断面図である。図中インク流路 13 のインク流路高さ t_1 は、 $14 \mu m$ であり、電気熱変換素子 14 から、吐出口 16 の出口側端部、即ち、記録素子基板 12 の表面までの距離 t_2 は、 $25 \mu m$ である。図 9 は、図 7 の矢印 B の方向から見た電気熱変換素子 14 近傍の透視平面図である。電気熱変換素子 14 の形状は、 $24 \mu m \times 24 \mu m$ の正方形である。又、電気熱変換素子 14 のインク供給口 15 に近い側の端部である素子端部 14a からインク供給口端部 15a まで

の距離CHは、 $39\mu\text{m}$ であり、吐出口の直径は、約 $15.5\mu\text{m}$ である。

【0060】

前述のように、インク流路13を形成するためのインク流路壁20はフォトリソグラフィ技術により形成されている。本発明者達の検討によれば、インク中に2-ピロリドンが多量に含まれると、このような接着部分がSi基板19より剥がれることが懸念される。従って、前述したように、インク中における2-ピロリドンの含有量を、30質量%未満とすることが好ましい。

【0061】

図10は、上記インクジェット記録装置における制御系の構成例を示すブロック図である。ここで、500は主制御部をなすコントローラである。510は画像データの供給源をなすホスト装置であり、画像データその他コマンド、ステータス信号等はインターフェース511を介してコントローラと送受信される。520は操作者による命令入力を受容するスイッチ群である。530は装置状態を検出するセンサ群である。540は吐出用ヒータを駆動するためのヘッドドライバである。ヘッドの温度調整を行う際、温度センサ10A、10Bで検出されたヘッドの温度検出値は、コントローラ500に入力される。550はキヤリッジ310を主走査方向に移動させるための主走査モータ、551はそのドライバである。560は副走査モータであり、記録媒体を搬送するために用いられる。561はそのドライバである。又、本発明は上記のようなシリアルタイプの記録装置だけに限らず、ヘッドを固定して、1パスで印字を行うフルマルチタイプの記録装置にも適用可能である。

【0062】

図11は、本発明に係るインクを適用することで特に優れた効果が得られる上記フルマルチタイプの記録装置の模式図である。本実施形態の記録装置は、記録媒体の全幅とほぼ同じ幅のノズル列を有する記録ヘッドHを固定し、記録媒体Pを送りつつ記録ヘッドによって記録媒体に画像形成するフルマルチ記録を行うものである。記録ヘッドの一侧部には、記録ヘッドの幅方向に並ぶ吐出ノズルが複数形成されている。本例における記録装置には、記録媒体を搬送するための搬送ベルトBが備えられており、静電吸着により記録媒体全面を搬送ベルトに密着させて搬送を行う。

【実施例】

【0063】

次に、具体的なインクの実施例を挙げて本発明を更に詳細に説明する。尚、本明細書中、「部」又は「%」とある場合、特に断りのない限り質量基準である。

【0064】

1) 顔料分散液の調製

比表面積が $230\text{m}^2/\text{g}$ でDBP吸油量が $70\text{ml}/100\text{g}$ のカーボンブラック10gと、p-アミノ安息香酸3.41gとを水72gによく混合した後、これに硝酸1.62gを滴下して70℃で攪拌した。数分後5gの水に1.07gの亜硝酸ナトリウムを溶かした溶液を加え、更に1時間攪拌した。得られたスラリーを東洋濾紙No. 2（アドバンティス社製）でろ過し、顔料粒子を十分に水洗し、90℃のオーブンで乾燥させた後、この顔料に水を足して顔料濃度10%の顔料水溶液を作成した。以上の方法により、アニオン性に帯電した自己分散型カーボンブラックが水に分散した顔料分散液を得た。この顔料分散液を必要に応じてブラックインクの成分として使用した。

【0065】

2) Bkインク1～22の調製

(Bkインク1～4の調製)

上記で得た顔料分散液を用いて、下記表1に示す組成を有するBkインク1～4を調製した。インク全量が100部となるように調製した。尚、他のインクも同様である。

【0066】

表1: Bk インク 1～4の組成 (部)

	Bk インク			
	1	2	3	4
顔料分散液	35	35	35	35
C.I.フードブラック 2	1.5	1.5	1.5	1.5
ジエチレングリコール	7	3	—	—
2-ピロリドン	5	9	12	17
1,2,6-ヘキサントリオール	5	5	—	—
アセチレノールEH (*)	0.2	0.2	0.2	0.2
水	残部	残部	残部	残部

(*) : 川研ファインケミカル製

【0067】

(Bk インク 5の調製)

2-ピロリドン含有していない、下記組成のBk インク 5を調製した。

・ 顔料分散液	35部
・ C. I. フードブラック 2	1.5部
・ ジエチレングリコール	5部
・ グリセリン	7部
・ トリメチロールプロパン	5部
・ 水	残部

【0068】

(Bk インク 6～9の調製)

前記で調製した顔料分散液を用いて、下記表2に示す組成のBk インク 6～9を調製した。

【0069】

表2: Bk インク 6～9の組成 (部)

	Bk インク			
	6	7	8	9
顔料分散液	25	30	35	40
C.I.フードブラック 2	2.5	2	1.5	1
2-ピロリドン	12	17	12	17
トリメチロールプロパン	5	—	5	—
アセチレノールEH (*)	0.2	0.2	0.2	0.2
水	残部	残部	残部	残部

(*) : 川研ファインケミカル製

【0070】

(Bk インク 10 の調製)

色材として自己分散型顔料のみを含み、染料を含まない、以下の組成の Bk インク 10 を調製した。

・ 顔料分散液	50 部
・ C. I. フードブラック 2	0 部
・ 2-ピロリドン	12 部
・ トリメチロールプロパン	5 部
・ 水	残部

【0071】

(Bk インク 11～22 の調製)

更に、前記で調製した顔料分散液と C. I. フードブラック 2 を用いて、2-ピロリドンの量を 27%、アセチレノール EH を 0.2% に固定し、水で 100% とした。顔料と染料との比率を、それぞれ、5:5、6:4、7:3、7.5:2.5 にした組成の Bk インク 11～14 を調製した。色材の総含有量は、実施例 1～10 と同様にした。更に、前記で調製した顔料分散液と C. I. フードブラック 2 を用いて、2-ピロリドンの量を 22%、アセチレノール EH を 0.2% に固定し、水で 100% とした。顔料と染料との比率を、それぞれ、5:5、6:4、7:3、7.5:2.5 にした組成の Bk インク 15～18 を調製した。色材の総含有量は、実施例 1～10 と同様にした。更に、前記で調製した顔料分散液と C. I. フードブラック 2 を用いて、2-ピロリドンの量を 17%、アセチレノール EH を 0.2% に固定し、水で 100% とした。顔料と染料との比率を、それぞれ、5:5 及び 7.5:2.5 にした組成の Bk インク 19、20 を調製した。色材の総含有量は、実施例 1～10 と同様にした。更に、前記で調製した顔料分散液と C. I. フードブラック 2 を用いて、2-ピロリドンの量を 12%、アセチレノール EH を 0.2% に固定し、水で 100% とした。顔料と染料との比率を、それぞれ、6:4 及び 7.5:2.5 にした組成の Bk インク 21、22 を調製した。色材の総含有量は、実施例 1～10 と同様にした。

【0072】

3) 評価

上記で調製した Bk インク 1～22 の各々の発一性について以下の方法により評価した。印字にはインクジェットプリンタ (キヤノン (株) 社製; 商品名: BJF870、ノズル解像度 1200 dpi、吐出量約 4.5 ピコリットル、吐出周波数 22 kHz) を用いた。そして、温度 15℃～35℃、湿度 15% の環境条件で、紙 (キヤノン (株) 社製; 商品名: HR101) に評価パターンを下記の条件で印字して、以下の評価方法及び基準に従って評価した。尚、評価パターンの印字は、インクが常温のときと、インクを温度調整した高温の場合についての 2 条件で行い、それぞれ評価した。評価方法としては、ノズルからインクを吐出後、ノズルからのインク吐出を一定時間休止させ、その後に再吐出させ、その際のインク吐出の状態を観察し、評価した。具体的には、休止時間を、1 秒、4 秒、7 秒、10 秒、12 秒、17 秒、24 秒、32 秒、40 秒と変化させて、全ノズルから再吐出された一発目のインク滴の状態の評価した。評価は、例えば、休止時間が 1 秒の場合には再吐出が正常に行われたが、休止時間を 4 秒とした場合には再吐出が正常に行われなかった場合には、発一時間が 1 秒以上 4 秒未満の範囲にあるとした。

【0073】

上記評価結果を示したのが図 1 及び図 2 であるが、上記のような評価を行ったため、図 1 及び図 2 においてグラフ中のデータにはエラーバーがついている。又、図中に点線で示した曲線は、各データより顔料対染料の比率に対する発一性のおおよその傾向を示している。又、グラフ中に発一時間が 40 秒を超えたデータがあるが、評価を 40 秒までしか行っていないため、それに関しては予測値である。

【0074】

以上のことから、本発明においてインクの発一性に関して、顔料と染料の比率と、2-ピロリドンの量が重要なファクターであるといえる。更に、インクの温度によっても特性

が異なり、2-ピロリドンの量が多いインクほど温度調整して使用した場合に好ましい傾向を示し、インクの温度調整を行った場合は、発一性の最も良好な顔料の比率がより大きいほうへとシフトすることがわかった。

【0075】

表3は、Bkインク1～22の発一性について、上記の結果を更に下記の評価基準に従ってランク付けして評価した結果である。評価基準は、上記で求めた、当該インクにおいて大気中に露出しても次の印字に影響しない時間（発一時間）を指標とし、下記のE～6Aの10段階で評価した。

【0076】

[評価基準]

E：1秒未満

D：1秒以上4秒未満

C：4秒以上7秒未満

B：7秒以上10秒未満

A：10秒以上12秒未満

2A：12秒以上17秒未満

3A：17秒以上24秒未満

4A：24秒以上32秒未満

5A：32秒以上40秒未満

6A：40秒以上

【0077】

先に述べたように、インクジェットプリンタでは、一定時間吐出が行われず悪化した発一性を回復させるために、印字中に印字範囲外で正常な吐出が行えるようになるまで一定量のインクを吐出させる回復操作（予備吐出）を行っている。上記した評価基準の実際の印字状態に対する目安としては、予備吐出なしでのEは、シリアルプリンタにおいて1ライン印字することが難しい時間、Dは、往復印字まで印字可能な時間、Cは、数ラインを印字可能な時間、Bは、高速印字モードにおいてA4の記録用紙が1枚印字可能な時間、A以上では、更に複数枚印字が可能な時間である。予備吐出の回数が増えればそれだけ印字速度が低下するため、予備吐出無しで1枚印字可能である7秒という時間は、非常に有効である。又、この時間は、特に、ラインヘッドを有するプリンタにおいて、高画質モードにおいて、高解像度で比較的ゆっくり印字した場合の、A3の記録用紙が1枚印字可能な時間である。

【0078】

表3：インクの発一性の評価結果

インク	常温 ランク	高温 ランク
1	D	D
2	C	C
3	4A	2A
4	6A	3A
5	C	E
6	C	D
7	5A	C
8	2A	B
9	D	D
10	E	E
11	B	3A
12	A	4A
13	2A	6A
14	B	4A
15	A	C
16	2A	2A
17	2A	5A
18	B	3A
19	2A	C
20	2A	2A
21	2A	C
22	2A	2A

【0079】

図3は、Bk インク1～22について、インク中の色材である顔料と染料の比率と、インク中の溶剤である2-ピロリドンの量と、当該インクの発一性との関係を示したグラフである。

【0080】

図3の(a)はインク温度が常温の場合の結果であるが、図中の点線で囲まれた領域が発一時間が7秒以上(即ち、Bランク以上)であって、しかも、発一時間経過直後の最初のインク滴によるODの低下が有効に防止され、全体画像のODを満足した高品位画像が得られる良好な領域であることがわかった。具体的に説明すると、先ず、発一性の観点から、2-ピロリドンの量は12%以上は必要である。また顔料の割合が75%より多くなると、7秒より長く放置した後の一発目は吐出するが、ドット濃度が薄くなるため好まし

くない。次に、画像品位の観点で、特にODの向上のためには、上述したように、顔料の比率は50%以上であることが必要である。さらに、機器に対する信頼性を考慮すると、2-ピロリドンの量は、30%未満、より好ましくは27%以下が上限である。

【0081】

ここで、2-ピロリドンの量をX%、色材中の顔料の比率をY%として、インク温度が常温の場合における上記の関係を式で表わすと、発一性が良好で、しかも全体画像のODを満足した高品位画像が得られる範囲は以下のようになる。

$$12 \leq X < 30$$

$$Y \geq -2X + 84$$

$$50 \leq Y \leq 75$$

より好ましくは、以下の式で囲まれた範囲の領域となる。

$$12 \leq X \leq 27$$

$$Y \geq -2X + 84$$

$$50 \leq Y \leq 75$$

【0082】

図3の(b)は、インクが高温時の結果であるが、図中の点線で囲まれた領域が発一時間が7秒以上(ランクB以上)であって、しかも、発一時間経過直後の最初のインク滴によるODの低下が有効に防止され、全体画像のODを満足した高品位画像が得られる良好な領域であることがわかった。具体的に説明すると、先ず、発一性の観点から、2-ピロリドンの量は12%以上必要であるが、その含有量に応じて顔料の割合は変化する。しかし顔料の割合が75%より多くなると、7秒より長く放置した後の一発目は吐出するが、ドット濃度が薄くなるため好ましくない。次に、画像品位の観点で、特にODの向上のためには、上述したように、顔料の比率は50%以上であることが必要である。さらに、機器に対する信頼性を考慮すると、2-ピロリドンの量は、30%未満、より好ましくは27%以下が上限である。

【0083】

ここで、2-ピロリドンの量をX%、色材中の顔料の比率をY%として、インク温度が高温の場合における上記の関係を式で表わすと、発一性が良好で、しかも全体画像のODを満足した高品位画像が得られる範囲は以下のようになる。

【0084】

$$12 \leq X < 30$$

$$Y \geq (-4/3)X + 86$$

$$50 \leq Y \leq 75$$

より好ましくは以下の式で囲まれた範囲の領域となる。

$$12 \leq X \leq 27$$

$$Y \geq (-4/3)X + 86$$

$$50 \leq Y \leq 75$$

【産業上の利用可能性】

【0085】

本発明の活用例としては、特に、10ピコリットル以下の吐出量のインクジェットヘッドに最適で、紙や布、革、不織布、OHP用紙等の各種の記録媒体(プリント媒体)に記録し得る機器の全て、例えば、インクジェット記録方式を適用した、各種のプリンタ、複写機、ファクシミリ等の事務機器等に適用可能なインクジェット用インクが挙げられる。

【図面の簡単な説明】

【0086】

【図1】本発明の一実施形態に係るインク中の顔料と染料の割合と、発一性の関係を示すグラフである。(a)はインクが常温時の、(b)は高温時の特性を示す。

【図2】本発明の一実施形態に係るインク中の2-ピロリドンの含有量と発一性の関係を示すグラフである。(a)はインクが常温時の、(b)は高温時の特性を示す。

【図3】本発明の一実施形態に係るインク中の顔料と染料の割合と2-ピロリドンの

含有量に対し発一性が良好な範囲を示したグラフである。(a)はインクが常温の、(b)は高温時の結果を示す。

【図4】本発明に係るインクを適用可能なインクジェット記録装置の構成を示す斜視図である。

【図5】図4に示すインクジェット記録装置のキャリッジに搭載可能な記録ヘッドカートリッジHの一構成例を示す。

【図6】図5に示す記録ヘッドカートリッジを斜め下から見た分解斜視図である。

【図7】図6に示す記録素子基盤の吐出口付近の構造を示す部分破断斜視図である。

【図8】図7のA-A'線における記録素子基板の一部断面図である。

【図9】図7の矢印Bの方向から見た電気熱変換素子近傍の透視平面図である。

【図10】本発明を適用可能なインクジェット記録装置における制御系の構成例を示すブロック図である。

【図11】本発明に係るインクを適用可能な他のインクジェット記録装置の構成を示す模式図である。

【符号の説明】

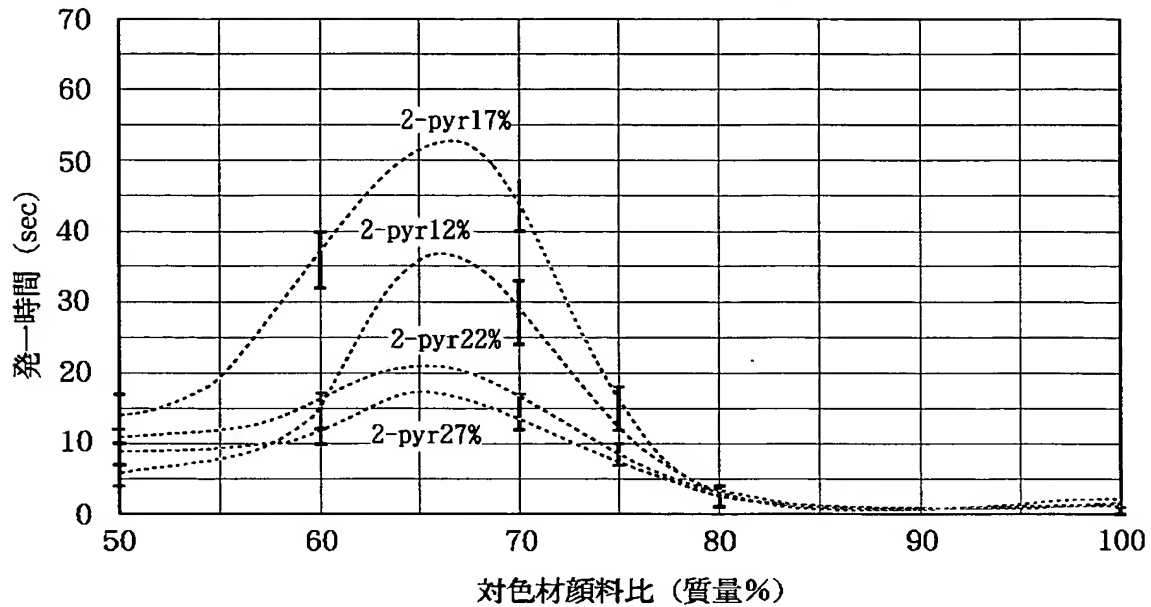
【0087】

- 13: インク流路
- 14: 電気熱変換素子
- 14a: 素子端部
- 15: インク供給口
- 15a: インク供給口端部
- 16: 吐出口
- 20: インク流路壁
- 20a: インク流路壁端部
- 100: 自動給紙部
- 110: 排紙部
- 120: 搬送部
- 200: 回復部
- 300: キャリッジ軸
- 310: キャリッジ
- 400: 記録ヘッド
- 410: インクタンク
- 420: 記録素子基板
- 430: 第1プレート
- 431: インク供給口
- 440: 電気配線基板
- 450: 第2プレート
- 460: タンクホルダー
- 461: インク流路
- 470: 流路形成部材
- 500: コントローラ
- 510: ホスト装置
- 511: インターフェース
- 520: スイッチ群
- 530: センサ群
- 540: ヘッドドライバ
- 550: 主走査モータ
- 551: モータドライバ
- 560: 副走査モータ
- 561: モータドライバ

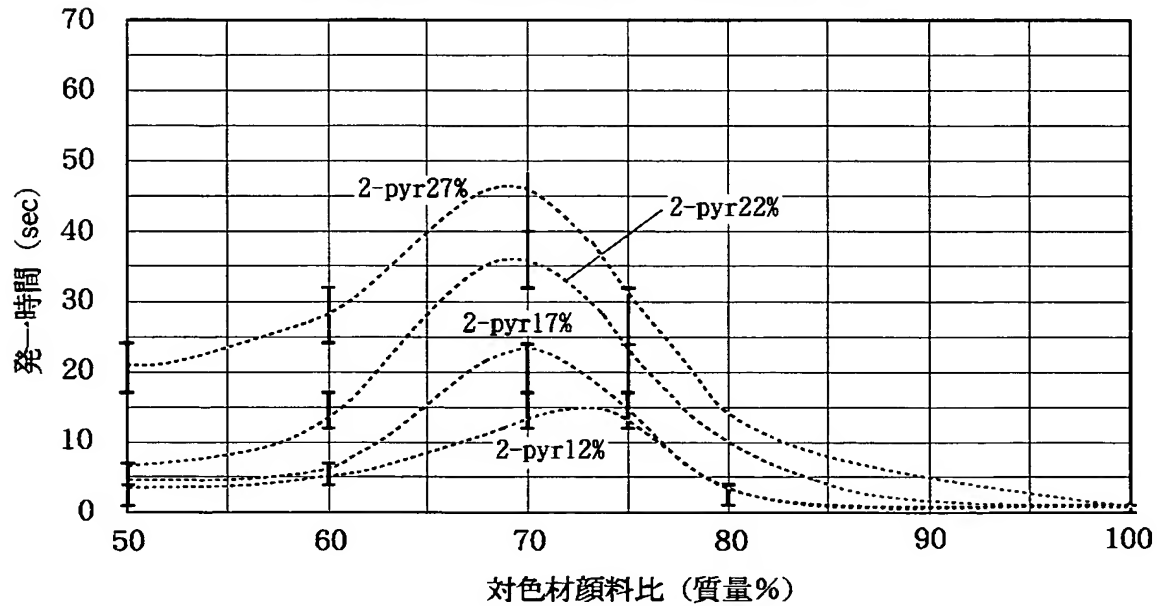
【書類名】図面

【図 1】

(a) 顔料比と発一時間 (インク温度: 常温)

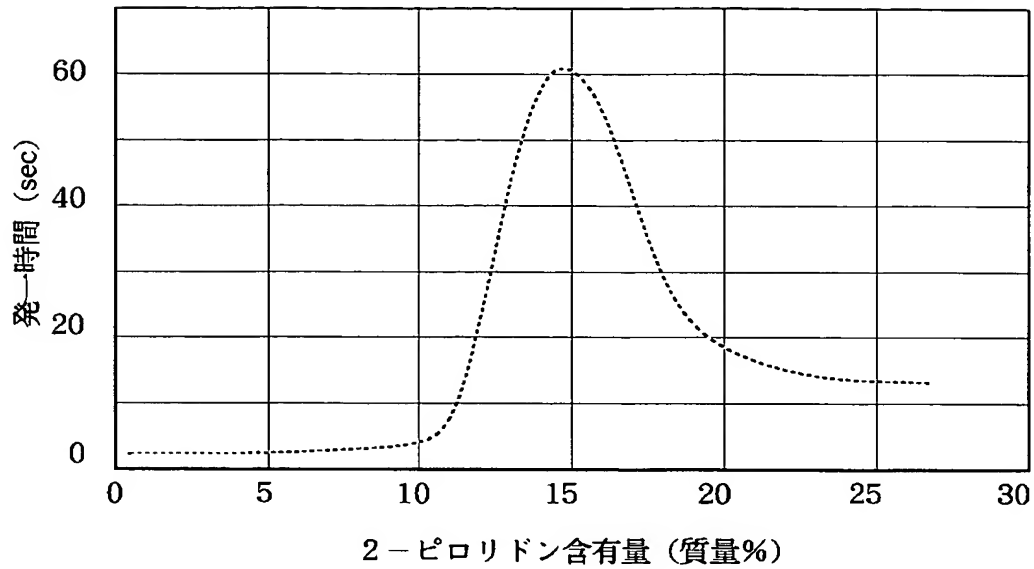


(b) 顔料比と発一時間 (インク温度: 高温)

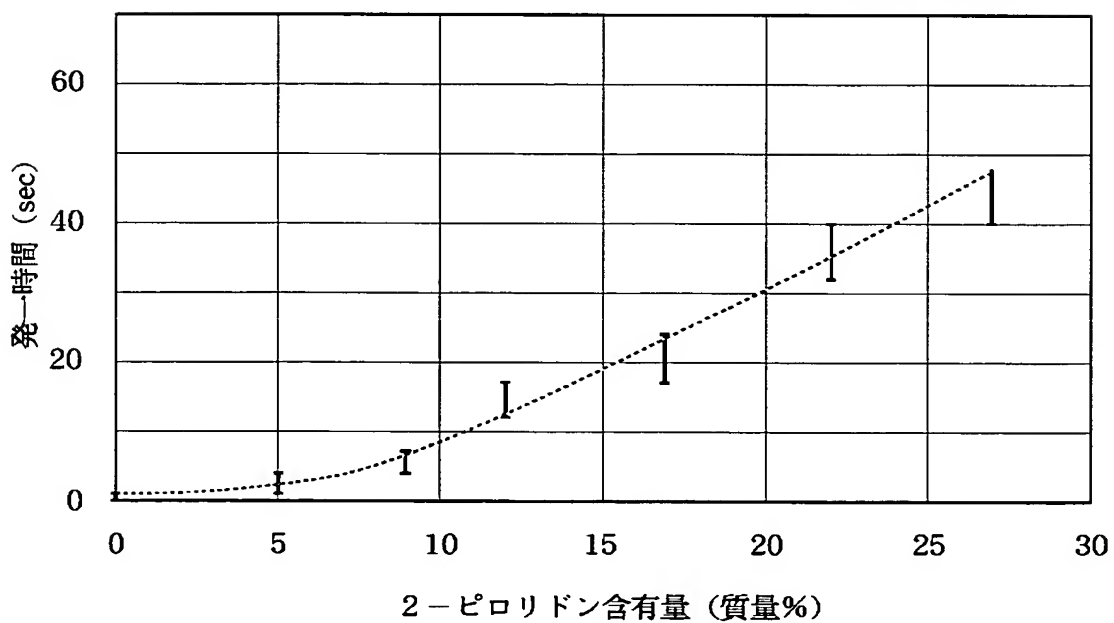


【図 2】

(a) 2-ピロリドン含有量と発一特性 (インク温度：常温)

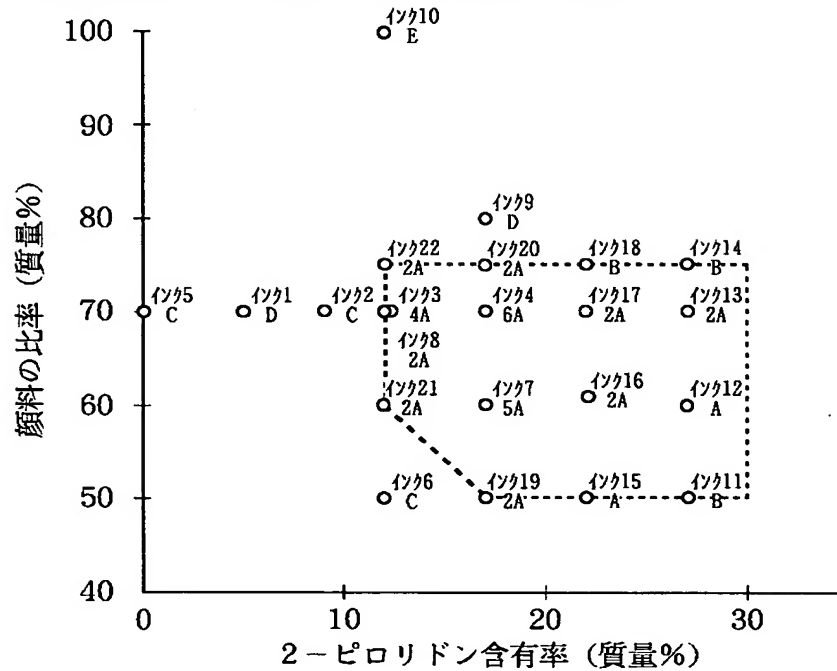


(b) 2-ピロリドン含有量と発一特性 (インク温度：高温)

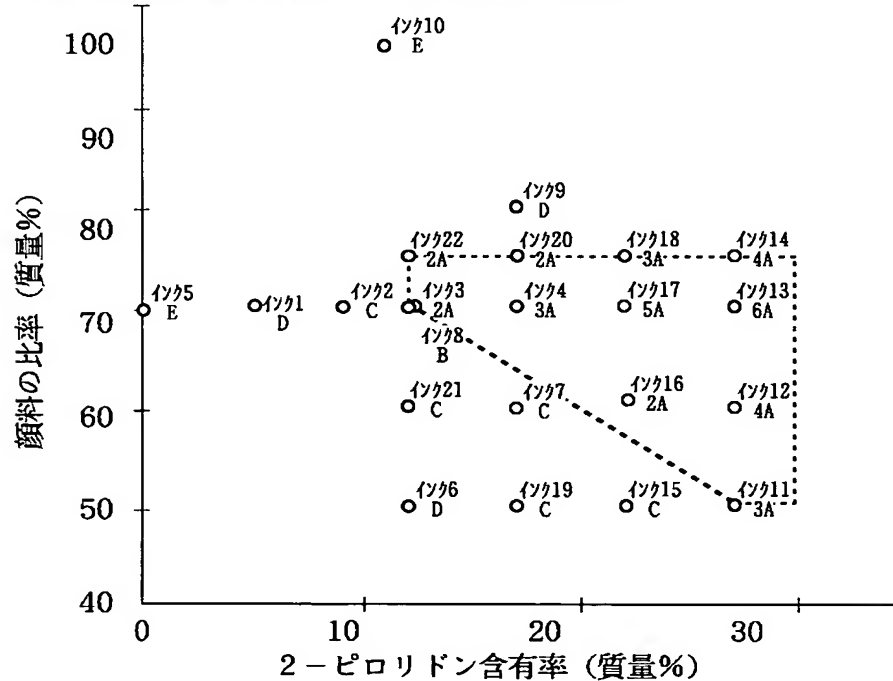


【図 3】

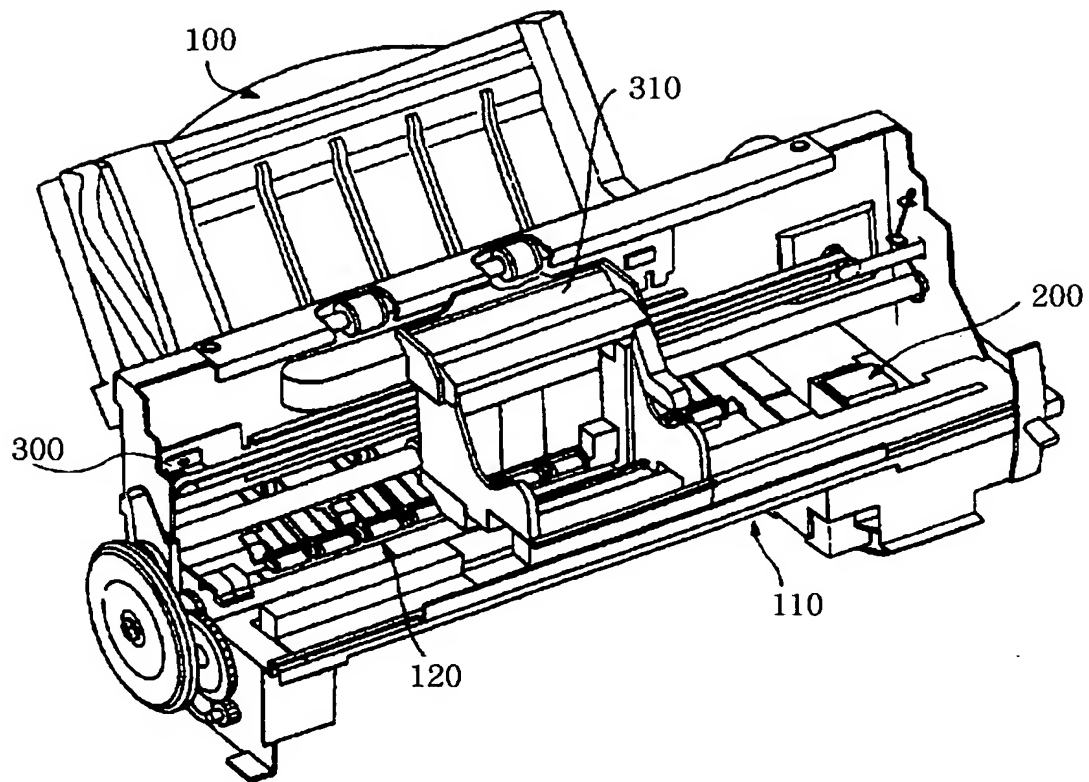
(a) インク組成と発一性の関係 (インク温度: 常温)



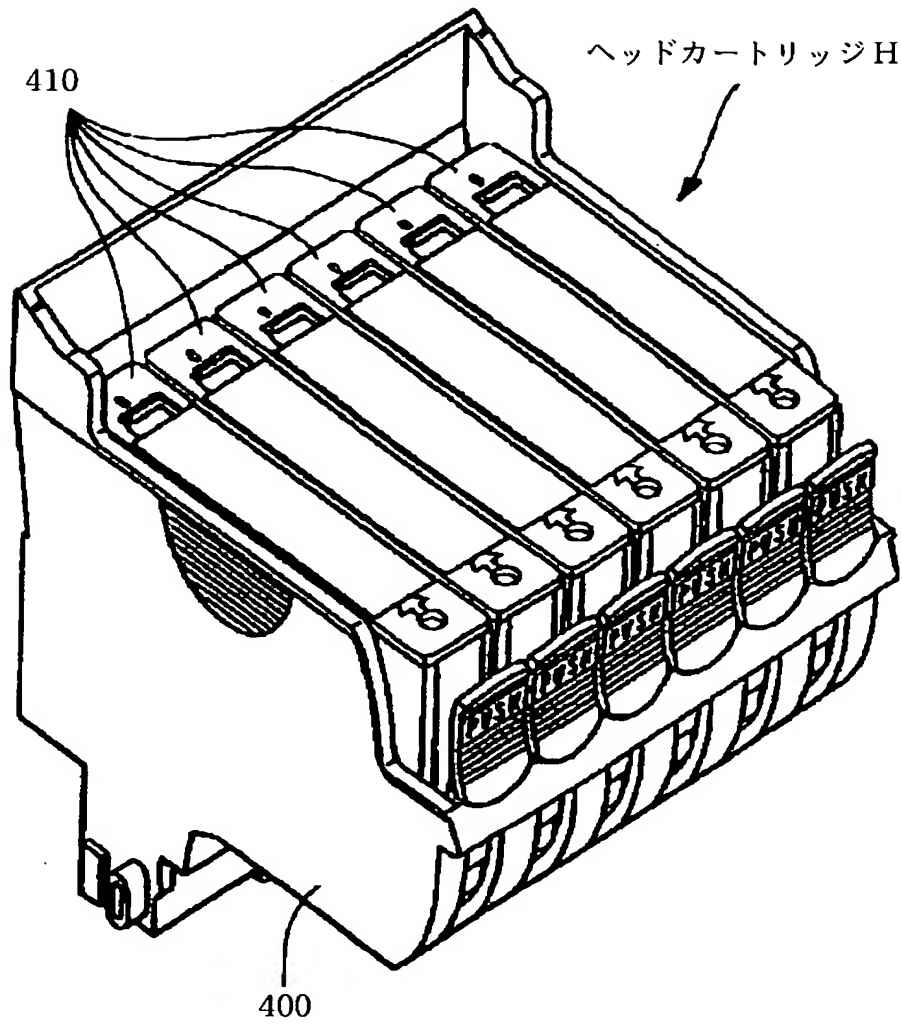
(b) インク組成と発一性の関係 (インク温度: 高温)



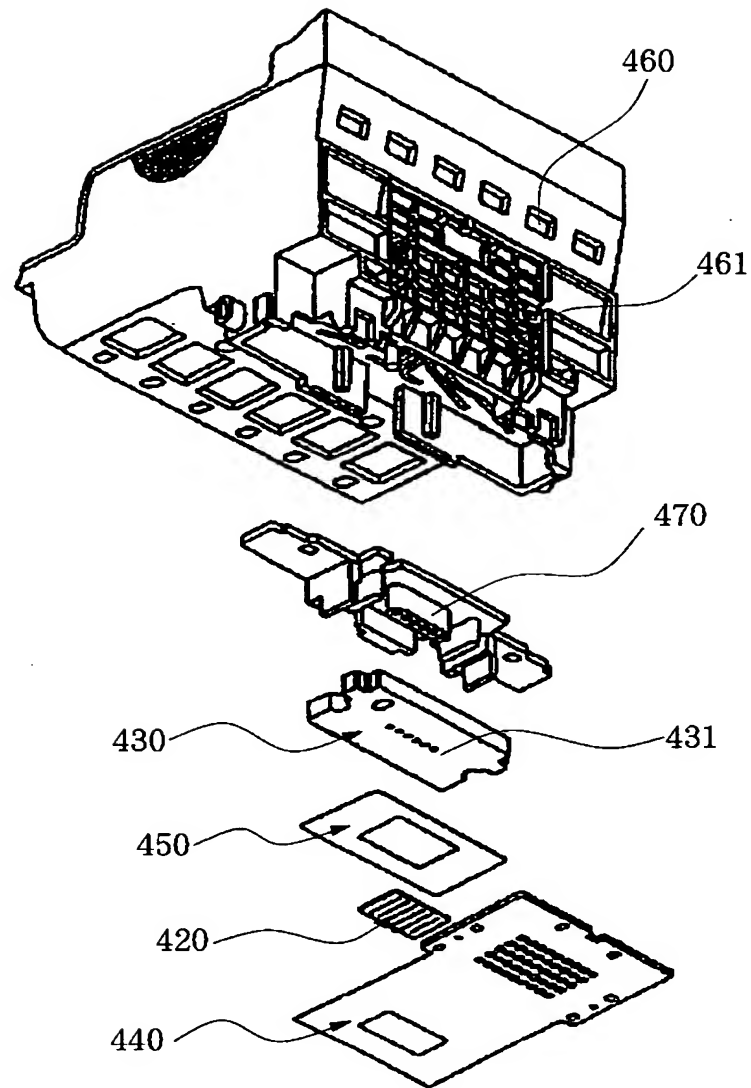
【図 4】



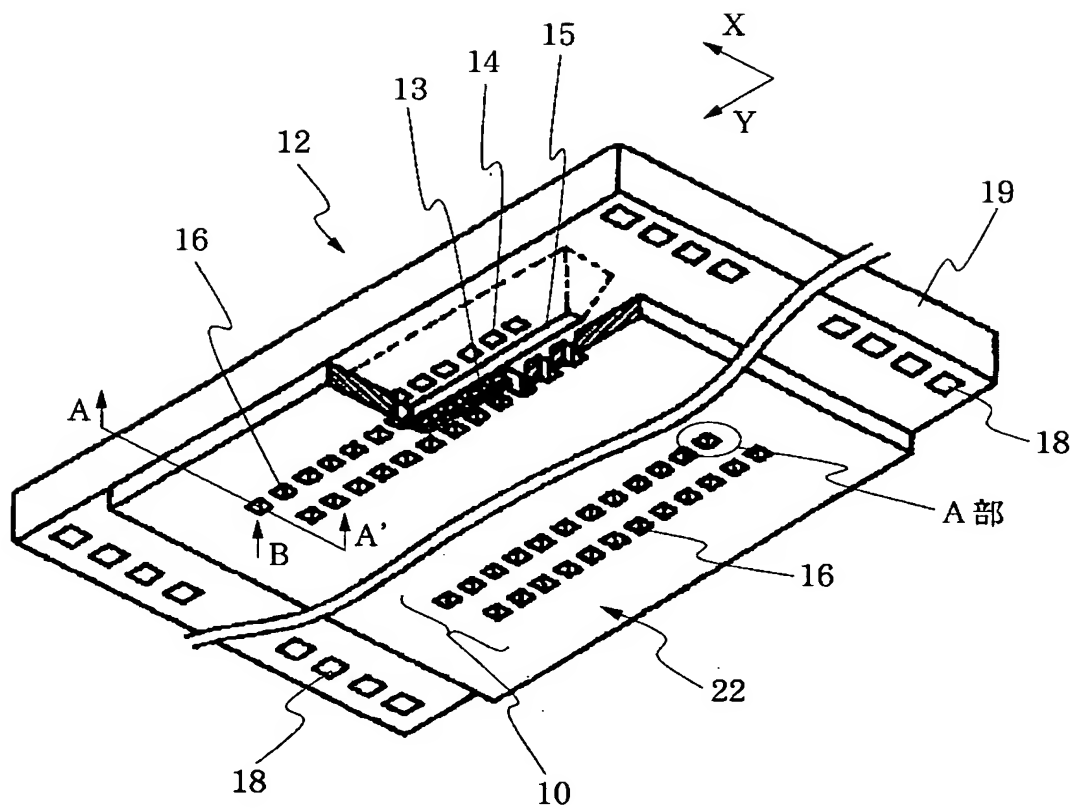
【図 5】



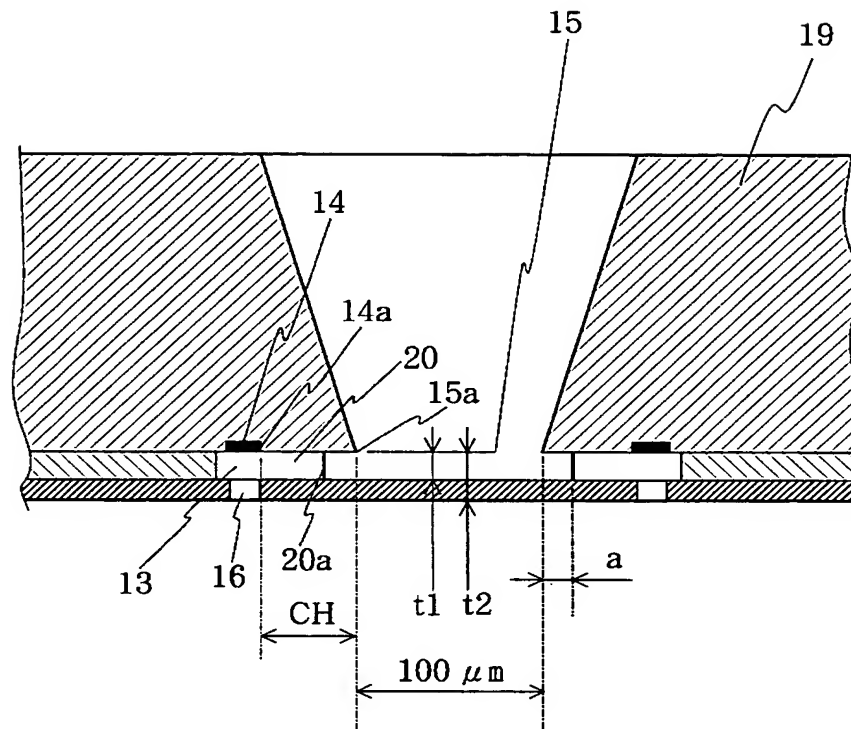
【図 6】



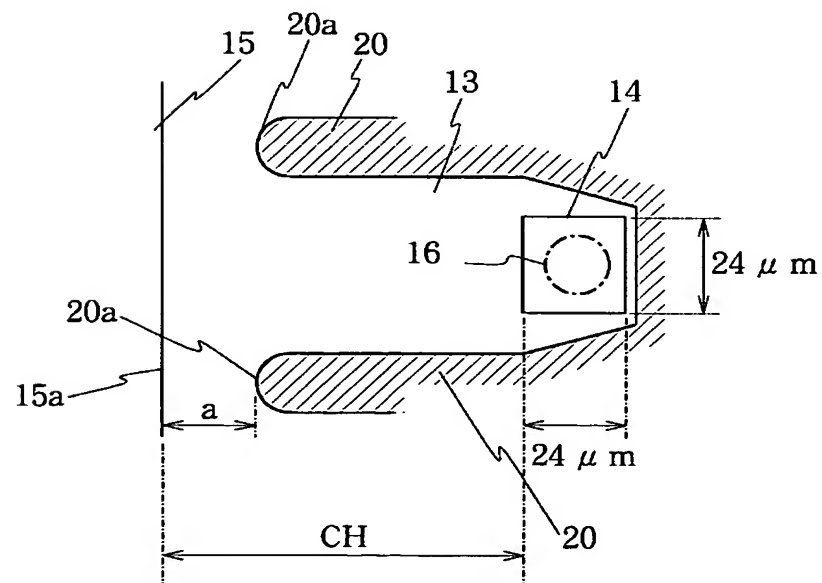
【図 7】



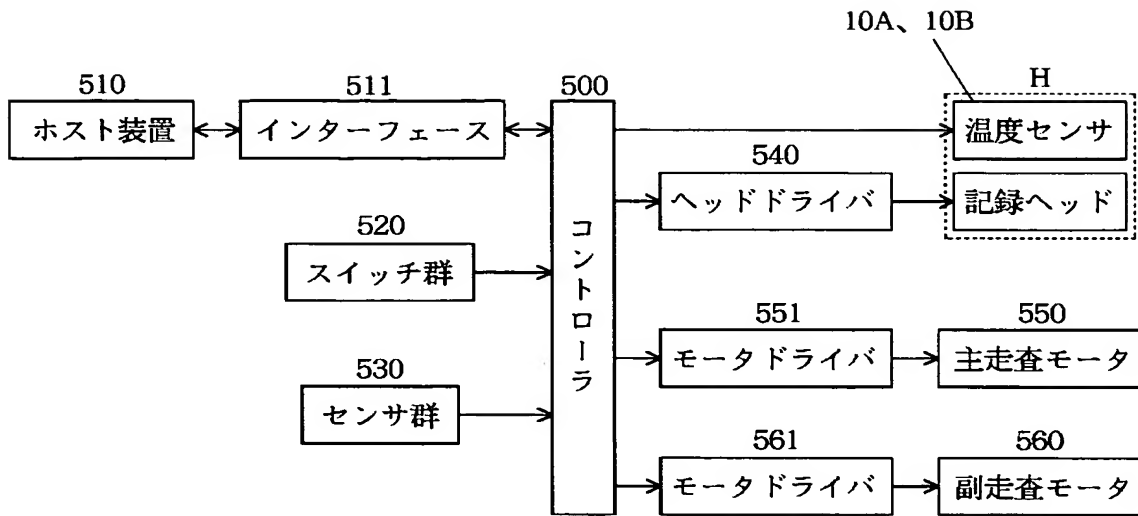
【図 8】



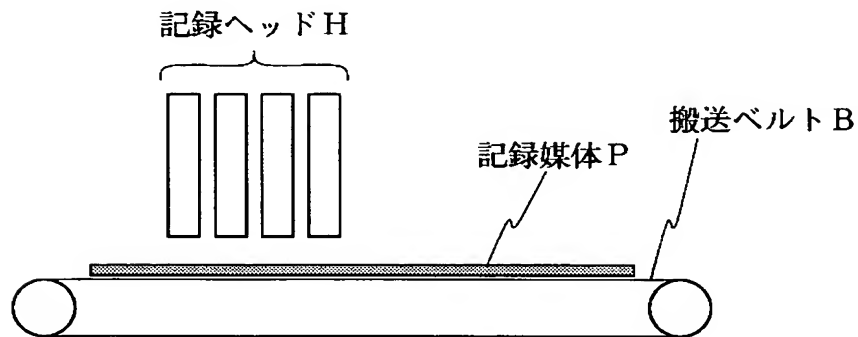
【図 9】



【図 10】



【図 11】



【書類名】 要約書**【要約】**

【課題】 発一時間経過後の最初のインク滴による光学画像濃度の低下を防止し、全体画像の光学画像濃度を満足しつつ、従来の技術では改善できていない発一時間の長期化を達成できるインクを提供。

【解決手段】 インクジェット記録に用いられるインクであって、色材として、少なくとも1つのアニオン性基が直接若しくは他の原子団を介して顔料粒子表面に結合した自己分散型の顔料と、アニオン性染料とを含み、且つ溶剤として2-ピロリドンを含み、インク中における2-ピロリドンの質量基準の含有率をX%、染料と顔料の合計に対する顔料の比率をY%としたときに、 $10 < X < 30$ 、 $50 \leq Y \leq 75$ であって、吐出量が4.5ピコリットルのインクジェットヘッドによって測定される発一時間が7秒以上であるインク。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 4 - 1 1 4 5 6 2
受付番号	5 0 4 0 0 6 0 2 7 7 2
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0 0 9 5
作成日	平成 1 6 年 4 月 1 3 日

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】	000001007
【住所又は居所】	東京都大田区下丸子 3 丁目 3 0 番 2 号
【氏名又は名称】	キャノン株式会社

【代理人】

申請人

【識別番号】	100077698
【住所又は居所】	東京都千代田区神田佐久間町三丁目 3 0 番地 ア コスビル 2 0 1 号室 吉田特許事務所
【氏名又は名称】	吉田 勝広

【選任した代理人】

【識別番号】	100098707
【住所又は居所】	東京都千代田区神田佐久間町三丁目 3 0 番地 ア コスビル 2 0 1 号室 吉田特許事務所
【氏名又は名称】	近藤 利英子

特願 2 0 0 4 - 1 1 4 5 6 2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 1 0 0 7]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 3 0 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都大田区下丸子 3 丁目 3 0 番 2 号

氏 名

キヤノン株式会社